

**Superconductors Bi-Sr-Cu-O**

Patent Number: ☐ US4990488  
Publication date: 1991-02-05  
Inventor(s): VON SCHNERING HANS-GEORG (DE); BECKER WINFRIED (DE); SCHWARZ MARTIN (DE); WALZ LEONHARD (DE); WALDSCHMIDT ELFI (DE); ADAM JOACHIM (DE)  
Applicant(s):: HOECHST AG (DE)  
Requested Patent: ☐ DE3739886  
Application Number: US19880275779 19881123  
Priority Number (s): DE19873739886 19871125  
IPC Classification: C01F11/02 ; C01G3/02 ; C01G29/00  
EC Classification: C04B35/45L, H01L39/12C2, H01L39/24J  
Equivalents: ☐ EP0317877, B1, ES2037801T, GR3007332T, ☐ JP1167230

---

**Abstract**

---

Black crystal compositions having the empirical composition  $Bi_aSr_bCu_cO_d$  are described where  $a+b+c=1$ ,  $A=0.36-0.557$ ,  $b=0.098-0.496$ ,  $c=0.1-0.4$  and  $d \approx 1+a/2$ . These compositions have a superconducting transition temperature  $T_c$  for superconductivity of greater than 20 K and contain a principal phase which crystallizes in the orthorhombic system. They can be prepared from the mixture of the oxides in the atomic ratio stated by heating to 700 DEG -1000 DEG C.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift  
⑪ DE 37 39 886 A 1

⑤① Int. Cl. 4:  
C 04 B 35/00  
H 01 L 39/12  
G 01 R 33/035

②① Aktenzeichen: P 37 39 886.5  
②② Anmeldetag: 25. 11. 87  
④③ Offenlegungstag: 8. 6. 89

DE 37 39 886 A 1

⑦① Anmelder:  
Hoechst AG, 6230 Frankfurt, DE

⑦② Erfinder:  
Schnering, Hans-Georg v., Prof., 7031 Aidlingen, DE;  
Becker, Winfried, Dr., 6233 Kelkheim, DE; Schwarz,  
Martin, Dr., 6240 Königstein, DE; Walz, Leonhard,  
Dr., 7550 Rastatt, DE; Waldschmidt, Elfi, 6277 Bad  
Camberg, DE; Adam, Joachim, 6308 Butzbach, DE

⑤④ Supraleiter und Verfahren zu seiner Herstellung

Es werden schwarze Kristallmassen mit der Bruttozusammensetzung  $\text{Bi}_a\text{Sr}_b\text{Cu}_c\text{O}_d$  beschrieben, wobei  $a + b + c = 1$ ,  $a = 0,36-0,557$ ,  $b = 0,098-0,498$ ,  $c = 0,1-0,4$  und  $d = \text{etwa } 1 + a/2$ .

Diese Massen weisen eine Sprungtemperatur  $T_c$  für die Supraleitfähigkeit von über 20 K auf und enthalten eine Hauptphase, die im orthorhombischen System kristallisiert. Sie lassen sich herstellen aus dem Gemisch der Oxide in dem angegebenen Atomverhältnis durch Aufheizen auf 700-1000°C.

DE 37 39 886 A 1

Die vorliegende Erfindung betrifft Hochtemperatur-supraleitende Substanzen auf Basis von Wismut, Strontium und Kupfer.

Während die konventionellen supraleitenden Materialien ausschließlich bei sehr tiefen Temperaturen eingesetzt werden konnten, die den Einsatz des sehr teuren Kühlmittels Helium erforderten, arbeiten die neuen supraleitenden oxidischen Substanzen bei wesentlich höheren Temperaturen, die mit dem vergleichsweise billigen Kühlmittel Stickstoff erreichbar sind. Hierdurch verringern sich die Betriebskosten supraleitender Geräte und Anlagen und eröffnen neue, umfassende Anwendungsmöglichkeiten.

Ein wesentlicher Nachteil vieler neuer oxidischer Supraleiter besteht allerdings darin, daß sie als eine gemeinsame Komponente La oder Y oder Seltenerdmetalle wie z. B. Sm, Lu, Ho oder Eu enthalten. Diese Metalle kommen zum Teil nur in geringen Mengen vor und sind wegen ihrer aufwendigen Gewinnung teuer. Für die Herstellung großer Mengen oxidischer Supraleiter ergeben sich somit Nachteile aus den hohen Rohstoffpreisen und den begrenzten Ressourcen der Seltenerdmetalle.

Es ist bereits ein oxidischer Supraleiter mit einer Sprungtemperatur von 20 K bekannt, der in oxidischer Form die Elemente Wismut, Strontium und Kupfer im Atomverhältnis 1 : 1 : 1 enthält. (C. Michel et al., Z. Phys. B 68 (1987) 421). Eine Sprungtemperatur von etwa 20 K ist für technische Zwecke jedoch noch nicht zufriedenstellend.

Es bestand daher die Aufgabe, neue supraleitende oxidische Stoffe bereitzustellen, die keine seltenen Erdmetalle und kein Lanthan oder Yttrium enthalten und deren Sprungtemperatur deutlich oberhalb 20 K liegt.

Der Erfindung liegt die Erkenntnis zugrunde, daß die Sprungtemperatur im Dreistoff-System der Oxide von Bi, Sr und Cu günstig beeinflusst wird, wenn in den oxidierten Substanzen das Atomverhältnis Bi : (Bi + Cu + Sr) etwa 0,36–0,56 beträgt.

Es werden nun neue, in Anspruch 1 näher gekennzeichnete Stoffe mit Supraleitfähigkeit gefunden. Sie bestehen aus den Metallen Strontium, Kupfer und Wismut und enthalten diese in oxidischer Form. Der Gehalt an Strontium beträgt 9,8 bis 49,6 Atom-%, der Gehalt an Wismut 36–55,7 Atom-% und der Gehalt an Kupfer 10–40 Atom-%.

Die Substanzen besitzen eine kritische Temperatur (Sprungtemperatur)  $T_c$  von über 20 K und vorzugsweise von mindestens 40 K. Sie sind schwarz, und ihre Hauptphasen kristallisieren im orthorhombischen System.

Die neuen Substanzen weisen die allgemeine Bruttozusammensetzung  $\text{Bi}_a\text{Sr}_b\text{Cu}_c\text{O}_d$  auf, wobei

$a + b + c = 1$ ,  
 $a = 0,36 - 0,557$ , insbesondere  $0,37 - 0,46$ ,  
 $b = 0,098 - 0,496$ , insbesondere  $0,15 - 0,496$ ,  
 $c = 0,1 - 0,4$  ist und  
 $d$  etwa  $a/2 + 1$  ist.

In den Substanzen ist der Sauerstoffgehalt etwas höher als für zweiwertiges Kupfer und dreiwertiges Wismut errechnet. Dafür enthalten sie wahrscheinlich auch  $\text{Cu}^{++}$ -Ionen. Bei vorgegebenem  $a$ ,  $b$  und  $c$  ist ein möglichst hoher Sauerstoffgehalt ( $d$ ) für die Supraleitfähigkeit vorteilhaft.

Bei einer besonderen Ausführungsform der Erfindung beträgt das Atomverhältnis (Bi + Sr) : Cu etwa 2. Diese Substanzen weisen die allgemeine Zusammenset-

zung  $\text{Bi}_{1,2+x}\text{Sr}_{0,8-x}\text{Cu}_1 + k\text{O}_e$  auf, wobei  
 $k$  eine Zahl zwischen  $-0,05$  bis  $+0,05$ , vorzugsweise aber 0 bedeutet,  
 $x$  eine Zahl zwischen 0 bis 0,7 darstellt und  
 $e$  etwa  $3,6 + k + x/2$  bedeutet.

Bevorzugte Werte für  $x$  sind 0 bis 0,4, insbesondere 0 bis 0,1.

Bei einer weiteren besonderen Ausführungsform der Erfindung beträgt das Atomverhältnis (Sr + Cu) : Bi etwa 1,5. Diese Substanzen besitzen die allgemeine Zusammensetzung  $\text{Bi}_2\text{Sr}_y\text{Cu}_{3-y+k}\text{O}_f$ , wobei  
 $k$  eine Zahl zwischen  $-0,05$  bis  $+0,05$ , vorzugsweise 0 und  
 $y$  eine Zahl zwischen 1 bis 2,5, vorzugsweise 1,33 bis 2,25, insbesondere 1,5 bis 2 und  
 $f$  etwa  $6 + k$  bedeutet.

Die neuen Substanzen lassen sich dadurch herstellen, daß man Oxide oder Oxidvorläufer der Elemente Bi, Sr und Cu gründlich vermischt, das Gemisch auf Temperaturen von 700 bis 1100°C aufheizt und längere Zeit in diesem Temperaturbereich hält. Während der Reaktion ändert sich das Atomverhältnis der eingesetzten Metalle in erster Näherung nicht. Das verwendete Atomverhältnis entspricht daher der angestrebten Oxidzusammensetzung.

Als Oxidvorläufer lassen sich allgemein Verbindungen, die bei der Reaktionstemperatur zu den entsprechenden Oxiden reagieren, einsetzen, insbesondere die Hydroxide und Nitrate. Verwendbar sind ferner die Acetate, Formiate, Oxalate sowie Carbonate der genannten Metalle. Verwendbar sind z. B. Strontiumcarbonat, Wismutsäure, Wismut-III-oxid, Wismut-V-oxid,  $\text{Cu}_2\text{O}$  und  $\text{CuO}$ .

Die Synthesetemperatur liegt vorzugsweise im Bereich zwischen 700 und 900°C, vorzugsweise 700 bis 750°C. Die Reaktionszeit soll mindestens 4 Stunden, noch besser mindestens 8 Stunden betragen. Nach oben wird die Reaktionszeit nur durch wirtschaftliche Überlegungen begrenzt. Reaktionszeiten von 100 oder 120 Stunden sind möglich.

Die eigentliche Reaktion soll in einer nicht-reduzierenden Atmosphäre stattfinden. Verwendbar sind z. B. Luft, reiner Sauerstoff, Gemische von  $\text{O}_2/\text{Ar}$  oder  $\text{O}_2/\text{N}_2$ . Es ist bevorzugt, wenn die Umsetzung der Oxide in einer Sauerstoff enthaltenden Atmosphäre durchgeführt wird. Die Anwendung erhöhter Sauerstoff-Drücke scheint keine Vorteile zu bieten.

Mit fortschreitender Reaktion nimmt die Anzahl der Linien im Röntgenbeugungsspektrum ab. Die Reaktion ist beendet, falls keine Änderung des Spektrums mehr eintritt.

Nach beendeter Reaktion wird die Probe entweder aus dem Ofen entnommen und in Luft oder Sauerstoff (rasch) oder im Ofen langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Hohe Abkühlungsgeschwindigkeiten wirken sich günstig auf die supraleitenden Eigenschaften des Reaktionsprodukts aus.

Um sicherzustellen, daß sich das gesamte Oxidgemisch umgesetzt hat, ist es vorteilhaft, das erhaltene Pulver nach dem Abkühlen weiter zu zerkleinern und erneut thermisch zu behandeln. Bei dieser Nachbehandlung liegt die Temperatur im Bereich von 300 bis 900°C. Bevorzugte Untergrenzen der Temperatur der Nachbehandlung liegen bei mindestens 350°C, insbesondere 400°C, eine bevorzugte Obergrenze bei 750°C, besser 600°C, insbesondere 550°C. Die mögliche Nachreaktion soll in Luft, reinem Sauerstoff, oder einem Gasgemisch

wie  $O_2/Ar$  oder  $O_2/N_2$  durchgeführt werden. Als Reaktionsgefäße können handelsübliche Tiegel oder Schiffchen aus inerten Materialien, wie z. B. Aluminiumoxid, Zirkon, Platin und Iridium benutzt werden. Als Wärmequelle eignen sich handelsübliche Öfen, wie z. B. Kammer-, Muffel- oder Rohröfen.

Ein weiteres Verfahren zur Herstellung der supraleitenden Substanzen besteht darin, daß man Salze der genannten Metalle in Gegenwart einer wäßrigen Phase vermischt, das wasserhaltige Salzgemisch eindampft und im Temperaturbereich von 700 bis 1100°C, vorzugsweise 700 bis 900°C tempert. Mindestens eines der eingesetzten Salze soll wasserlöslich sein und die Salze sollen sich im angegebenen Temperaturbereich zu den Oxiden zersetzen. Hinsichtlich der Reaktionszeit gilt das gleiche wie bei Verwendung der Oxide.

Das einzudampfende Salzgemisch läßt sich auch dadurch herstellen, daß man die Metalloxide in Salpetersäure löst und die Salpetersäure abraucht.

Man kann auch, soweit wasserlösliche Salze eingesetzt werden, durch Zugabe einer Base, z. B. Tetramethylammonium-Hydroxid die Metallhydroxide ausfällen. Auf diese Weise gelingt es, ein besonders gründliches Vermischen der Ausgangsprodukte zu erzielen. Die ausgefällten Hydroxide können abgetrennt, getrocknet und dann wie oben angegeben getempert werden. Vorzugsweise werden durch die verwendete Base keine schwer flüchtigen Kationen und durch die eingesetzten Salze keine schwer flüchtigen Anionen eingeschleppt.

Auch bei dieser Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens entspricht das Atomverhältnis der eingesetzten Metallsalze dem angestrebten Atomverhältnis des Endproduktes. Die aus den Salzen hergestellten oxidischen Produkte lassen sich, wie oben beschrieben, ebenfalls thermisch nachbehandeln.

Aus der erfindungsgemäßen schwarzen Kristallmasse lassen sich nach Aufschmelzen, Abkühlen und Zermahlen unter dem Mikroskop Kristalle von  $Cu_2O$  (rot) und  $CuO$  (Nadeln) entfernen. Es verbleibt eine schwarze Masse, aus der sich unter dem Mikroskop schwarze plättchenförmige Kristalle durch Auslesen isolieren lassen.

Wie die Röntgenstruktur-Analyse an diesen Einkristallen ergibt, hat diese Hauptphase die Zusammensetzung  $Cu_4Bi_8Sr_8O_x$ , deren Struktur eine alternierende Anordnung von Schichten parallel (001) aufweist. Eine Schicht wird von  $CuO_6$ -Oktaedern gebildet, die ähnlich wie ein Perowskit eckenverknüpft sind. Die zweite Schicht wird von Sauerstoff- und Wismutatomen aufgebaut. Dabei bilden die Sauerstoffatome ein zweidimensionales unendliches Netz aus kantenverknüpften Quadraten. Die Wismutatome sind alternierend oberhalb und unterhalb der Quadratmitten angeordnet.

Überraschenderweise lassen sich beim erfindungsgemäßen Verfahren aus Laborchemikalien mit einer Reinheit von nur etwa 99,5% supraleitende Substanzen gewinnen. Besonders bevorzugt sind aber Chemikalien mit einem Reingehalt von 99,8, vorzugsweise über 99,9, insbesondere über 99,99%.

Die gewonnenen supraleitenden Substanzen lassen sich in der Energietechnik (für Kabel und Drähte, Transformatoren, und Energiespeicher in Form stromdurchflossener Spulen) in der Magnettechnologie (z. B. für Kernspintomographen und zur Herstellung von Haltemagneten für Schwebebahnen), in der Computertechnik (dünne Schichten, Verbindungen auf Leiterplatten, Josephson-Schaltelemente) und für elektronische Bauele-

mente (Detektoren, Antennen, Transistoren, elektronische Sensoren, z. B. SQUIDs, Galvanometer, Modulatoren, Bolometer und SLUGs) verwenden. Die Anwendung der Supraleitung in der Meßtechnik wird behandelt in dem gleichnamigen Aufsatz von Prof. F. Baumann, Karlsruhe, in einer Aufsatzreihe des VDI-Bildungswerks (1976).

Die Erfindung wird durch die Beispiele näher erläutert.

#### Beispiel

8 mol  $SrCO_3$ , 6 mol  $Bi_2O_3$  und 10 mol  $CuO$  werden in einem Achatmörser zerkleinert, gründlich gemischt und in einen Tiegel aus  $Al_2O_3$  überführt. Die Probe wird an Luft in einem geeigneten Laborofen schnell auf 700°C erhitzt und dort 100 h gehalten, anschließend schnell auf Raumtemperatur abgekühlt. Das geglühte Pulver wird zerkleinert und unter einem Druck von etwa 300 MPa (3 Kbar) zu Tabletten gepreßt. Die Formkörper werden abermals 10 Stunden lang bei 700°C unter reiner Sauerstoffatmosphäre getempert. Das so hergestellte schwarze Material zeigte bei Messungen mit einem SQUID- oder Quanteninterferometer eine Sprungtemperatur von 40 K. Aus der Stärke des Meißner-Effekts ergibt sich, daß die Phase mit der Sprungtemperatur 40 K weniger als 50 Vol.-% ausmacht. Nach röntgenographischen Untersuchungen betragen die Gitterkonstanten:  $a = 5.397 \cdot 10^{-10}m$ ,  $b = 5.384 \cdot 10^{-10}m$  und  $c = 24.415 \cdot 10^{-10}m$ .

Das Röntgenbeugungsspektrum (Strahlenquelle: Kupfer  $K_\alpha$   $1.54056 \cdot 10^{-10}m$ ) zeigt Linien bei folgenden  $d$ -Werten: 4,083; 3,477; 3,066; 3,025; 2,712; 2,026; 1,922; 1,913; 1,802; 1,770; 1,688; 1,672; 1,614;  $1,507 \cdot 10^{-10}m$ .

#### Beispiel 2

2 mol  $SrO$  (99,5%, Fa. Alfa), 1 mol  $Bi_2O_3$  (99,8%, Fa. Ventron) und 1 mol  $CuO$  (99,0%, Fa. Riedel de Haen) werden in einem Achatmörser zerkleinert, gründlich gemischt und in einen Tiegel aus  $Al_2O_3$  überführt. Die Probe wird an Luft innerhalb von 2 Stunden auf 800°C erhitzt, dort 7 Stunden lang gehalten und anschließend dem Ofen entnommen (bei 800°C). Das geglühte Pulver wird nach Abkühlen zerkleinert und unter einem Druck von etwa 3 kbar zu Tabletten gepreßt. Die Tabletten werden abermals in 1 Stunde in Luft auf 800°C erhitzt, dort 7 Stunden lang gehalten und anschließend dem Ofen entnommen. Das so hergestellte Material zeigte bei Vierpunkt-Leitfähigkeitsmessungen einen Übergang in den supraleitenden Zustand bei  $T_c = 40$  K und nach Untersuchung des Meißner-Effekts eine Sprungtemperatur von 52 K. Aus der Stärke des Meißner-Effekts ergibt sich, daß die Phase mit der Sprungtemperatur 40 K weniger als 50 Vol.-% ausmacht.

Die Dichte der schwarzen Kristallmasse beträgt  $6,48 g/cm^3$  (Pyknometer).

Das Röntgenbeugungsspektrum (Pulverdiagramm der Kristallmasse) ist aus der Tabelle 1 ersichtlich.

5  
Tabelle 1

Nr.	2 THETA	D	INTEG. I (%)
1	4.776	16.5011	0.6
2	7.196	12.2644	2.7
3	9.196	9.6169	18.4
4	12.337	7.1742	13.4
5	13.386	6.6144	1.2
6	14.485	6.1149	3.7
7	16.834	5.2666	2.5
8	18.512	4.7928	33.2
9	18.990	4.6731	21.1
10	20.337	4.3667	2.2
11	21.276	4.1760	4.8
12	21.789	4.0768	6.7
13	22.251	3.9951	1.9
14	24.139	3.6868	30.1
15	24.758	3.5960	3.2
16	25.854	3.4459	54.5
17	26.711	3.3373	12.1
18	28.011	3.1854	100.0
19	28.581	3.1231	3.3
20	28.933	3.0860	42.6
21	29.282	3.0499	14.8
22	29.704	3.0076	34.7
23	30.396	2.9406	27.4
24	31.683	2.8241	9.3
25	32.794	2.7309	1.4
26	33.416	2.6814	47.6
27	34.148	2.6256	3.5
28	34.889	2.5716	5.1
29	35.716	2.5139	16.6
30	36.278	2.4762	2.6
31	37.471	2.4001	2.1
32	38.139	2.3595	9.7
33	38.926	2.3136	23.9
34	40.309	2.2374	2.0
35	41.113	2.1955	5.1
36	41.617	2.1700	14.2
37	42.258	2.1386	18.6
38	43.692	2.0717	4.4
39	44.944	2.0169	10.7
40	45.861	1.9786	6.8
41	47.734	1.9053	25.7
42	48.952	1.8607	16.0
43	49.250	1.8501	6.1
44	49.756	1.8325	4.0
45	50.662	1.8018	6.2
46	51.301	1.7605	36.4
47	51.795	1.7651	1.2
48	52.226	1.7514	9.7
49	53.099	1.7247	10.3
50	53.823	1.7032	1.9
51	54.565	1.6616	9.7
52	55.183	1.6644	3.9
53	56.054	1.6406	2.2
54	56.798	1.6209	15.7
55	57.406	1.6051	1.6
56	56.490	1.5780	8.0
57	59.170	1.5614	1.1
58	60.021	1.5413	3.9
59	60.710	1.5255	5.2
60	61.844	1.5002	3.5
61	62.697	1.4818	1.5
62	63.576	1.4634	1.9
63	65.593	1.4232	2.1

6

Nr.	2 THETA	D	INTEG. I (%)
64	66.536	1.4053	3.7
5 65	67.462	1.3683	3.8
66	66.466	1.3700	9.2
67	69.600	1.3508	2.5

## 10 Patentansprüche

- Schwarze Kristallmasse mit der Bruttozusammensetzung  $\text{Bi}_a\text{Sr}_b\text{Cu}_c\text{O}_d$  wobei  $a + b + c = 1$ ,  
 $a = 0,36 - 0,557$ , insbesondere  $0,37 - 0,46$ ,  
 $b = 0,098 - 0,496$ , insbesondere  $0,14 - 0,496$ ,  
 $c = 0,1 - 0,4$  und  
 $d = \text{etwa } 1 + a/2$  und  
einer Sprungtemperatur  $T_c$  für die Supraleitfähigkeit von über 20 K und einer Hauptphase, die im orthorhombischen System kristallisiert.
- Kristallmasse gemäß Anspruch 1, gekennzeichnet durch die Bruttozusammensetzung  $\text{Bi}_{1,2+x}\text{Sr}_{0,8-x}\text{Cu}_1 + k\text{O}_6$ , wobei  
 $k$  eine Zahl zwischen  $-0,05$  bis  $+0,05$ ,  
 $x$  eine Zahl zwischen 0 bis 0,7 und  
 $e$  etwa  $3,6 + K + x/2$  ist.
- Kristallmasse gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß  $k=0$  ist.
- Kristallmasse gemäß Anspruch 1, gekennzeichnet durch die Bruttozusammensetzung  $\text{Bi}_2\text{Sr}_y\text{Cu}_{3-y} + k\text{O}_7$  wobei  
 $k$  eine Zahl zwischen  $-0,05$  bis  $+0,05$  und  
 $y$  eine Zahl zwischen 1 bis 2,5, vorzugsweise 1,33 bis 2,25 und  
 $f$  etwa  $6 + k$  bedeutet.
- Kristallmasse gemäß Anspruch 4, wobei  $y$  eine Zahl zwischen 1,333 und 2,1, insbesondere 1,95 bis 2,05 bedeutet.
- Kristallmasse nach einem der Ansprüche 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß  $k=0$  ist.
- Verfahren zur Herstellung eines supraleitenden Produktes, wobei man ein Gemisch der Oxide von Wismut, Strontium und Kupfer oder entsprechende Oxidvorläufer vermischt, das Gemisch auf Temperaturen von 700 bis 1100°C aufheizt und längere Zeit in diesem Temperaturbereich hält, dadurch gekennzeichnet, daß das Atomverhältnis der eingesetzten Metallverbindungen dem in Anspruch 1 angegebenen Verhältnis entspricht.
- Verfahren zur Herstellung eines supraleitenden Produktes, wobei man Salze von Wismut, Strontium und Kupfer, von denen mindestens eines wasserlöslich ist, in Gegenwart einer wäßrigen Phase vermischt, das Gemisch eindampft und bei 700 bis 1100°C längere Zeit erhitzt.
- Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man durch Zugabe einer Base zu dem Gemisch der Salze in Gegenwart einer wäßrigen Phase mindestens ein Metallhydroxid ausfällt, den unlöslichen Anteil abtrennt, trocknet und bei Temperaturen von 700 bis 1100°C längere Zeit erhitzt, wobei das Atomverhältnis der eingesetzten Metallverbindungen dem in Anspruch 1 angegebenen Verhältnis entspricht.
- Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die eingesetzten Salze sich von leicht flüchtigen Säuren ableiten.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 8—10, dadurch gekennzeichnet, daß das Atomverhältnis der eingesetzten Metallverbindungen mindestens einem der Ansprüche 1—6 entspricht.
12. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß man das isolierte getemperte Metalloxid zerkleinert, vermischt und in einem Temperaturbereich von 400 bis 900°C erneut für längere Zeit erhitzt.
13. Verfahren nach Anspruch 4 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß man in einer Atmosphäre erhitzt, die freien Sauerstoff enthält.
14. Produkt erhältlich nach dem Verfahren gemäß Anspruch 7.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

– Leerseite –